

1/5/3 (Item 3 from file: 351)
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007814500

WPI Acc No: 1989-079612/ 198911

Oxide superconductor used for superconducting magnets, etc. - prep'd. by
filling metal pipe with oxide superconducting powder, drawing and
heat-treating pipe NoAbstract NoDwg

Patent Assignee: FUJIKURA CABLE WORKS LTD (FUJD)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1030114	A	19890201	JP 87184237	A	19870723	198911 B
✓JP 2592846	B2	19970319	JP 87184237	A	19870723	199716

Priority Applications (No Type Date): JP 87184237 A 19870723

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 1030114	A		4		
------------	---	--	---	--	--

✓JP 2592846 B2 3 H01B-013/00 Previous Publ. patent JP 1030114

Title Terms: OXIDE; SUPERCONDUCTING; SUPERCONDUCTING; MAGNET; PREPARATION;
FILL; METAL; PIPE; OXIDE; SUPERCONDUCTING; POWDER; DRAW; HEAT; TREAT;
PIPE; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; P64; X12

International Patent Class (Main): H01B-013/00

International Patent Class (Additional): B28B-001/00; C04B-035/45;

H01B-012/04

File Segment: CPI; EPI; EngPI

2/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2005 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02732514

MANUFACTURE OF OXIDE SUPERCONDUCTOR

PUB. NO.: 01-030114 [JP 1030114 A]

PUBLISHED: February 01, 1989 (19890201)

INVENTOR(s): SADAKATA NOBUYUKI

KONO TSUKASA

IKENO YOSHIMITSU

SUGIMOTO MASARU

NAKAGAWA MIKIO

AOKI SHINYA

APPLICANT(s): FUJIKURA LTD [000518] (A Japanese Company or Corporation), JP
(Japan)

APPL. NO.: 62-184237 [JP 87184237]

FILED: July 23, 1987 (19870723)

INTL CLASS: [4] H01B-013/00; B28B-001/00; H01B-012/04

JAPIO CLASS: 41.5 (MATERIALS -- Electric Wires & Cables); 13.3 (INORGANIC
CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 23.1 (ATOMIC POWER --
General); 26.1 (TRANSPORTATION -- Railways); 43.4 (ELECTRIC
POWER -- Applications)

JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY); R094 (ELECTRIC POWER -- Linear
Motors)

JOURNAL: Section: E, Section No. 761, Vol. 13, No. 218, Pg. 34, May
22, 1989 (19890522)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve the thermal stability in the cooling process so as to
eliminate a partial peeling-off at the interface between an oxide
superconductor and a metal pipe and to speed up the cooling, by maintaining
the filled pipe at a high pressure condition at least either in the heat
treatment or after the heat treatment.

CONSTITUTION: After crushing a material powder sufficiently to make the
particle diameters uniform, it is filled in a metal pipe consisting of a

precious metal such as silver or a silver alloy to form a filled pipe, to which a diameter contraction process is given to obtain a long linear material of a desired diameter. The linear material is heated and sintered at 850 to 1300 deg.C under a pressure of several thousands kg/cm² for 1 to 100 hours, and a heat treatment to cool gradually after the heating is applied to grow up a superconductive substance continuously inside the metal pipe to obtain a superconductor. Since the heat treatment is executed under a high pressure in this case, the metal pipe is pressed to attach to the sintered body side owing to the high pressure, even though a heating contraction is generated, and no gap is generated between the metal pipe and the formation. Consequently, the superconductor can be cooled securely, and a quenching phenomenon can be eliminated rapidly.

Japan Patent Office
Patent Gazette

Patent No. 2592846
Date of Registration: December 19, 1996
Date of Publication of Gazette: March 19, 1997
International Class(es): H01B 13/00, B28B 1/00, C04B 35/45,
H01B 12/04

(3 pages in all)

Title of the Invention: Method for Manufacturing Oxide
Superconductor

Patent Appln. No. 62-184237
Filing Date: July 23, 1987

Patentee(s): Fujikura Ltd.

Inventor(s): Nobuyuki SADAkata
Tsukasa KONO
Yoshimitsu IKENO
Masaru SUGIMOTO
Mikio NAKAGAWA
Shinya AOKI

(transliterated, therefore the
spelling might be incorrect)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2592846号

(45) 発行日 平成9年(1997)3月19日

(24) 登録日 平成8年(1996)12月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5		H 0 1 B 13/00	5 6 5 D
B 2 8 B 1/00	Z A A		B 2 8 B 1/00	Z A A
C 0 4 B 35/45	Z A A		H 0 1 B 12/04	Z A A
// H 0 1 B 12/04	Z A A		C 0 4 B 35/00	Z A A K

発明の数1(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願昭62-184237

(22) 出願日 昭和62年(1987)7月23日

(65) 公開番号 特開平1-30114

(43) 公開日 平成1年(1989)2月1日

(73) 特許権者 999999999

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72) 発明者 定方 伸行

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉
電線株式会社内

(72) 発明者 河野 幸

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉
電線株式会社内

(72) 発明者 池野 義光

東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉
電線株式会社内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

審査官 辻 徹二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属管の内部に、酸化物超電導粉末と酸化物超電導原料粉末の少なくとも一方を充填して充填管を作成し、次いで前記充填管に縮径加工を施して所望の線径とした後に熱処理を施して粉末を焼結し、超電導体を生成させる方法であって、前記熱処理中と熱処理後の少なくとも一方において、前記充填管を500～2000kg/cm²の高圧状態に保持することを特徴とする酸化物超電導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

「産業上の利用分野」

本発明は、核融合炉、磁気浮上輸送装置、核磁気共鳴装置、粒子加速器等に使用される超電導マグネットに適用する酸化物超電導体の製造方法に関する。

「従来の技術」

近來、相次いで開発されている酸化物超電導体は、液体窒素温度を超す臨界温度を示し、この臨界温度以下では電気抵抗が零になるために、酸化物超電導体を用いた超電導マグネットを用いると冷却設備を簡略化できて運転コストが低減できるなど、種々のメリットを期待することができる。

ここで従来、この種の酸化物超電導材料を用いて超電導マグネットを製造する方法としては、この材料の原料粉末、または原料粉末の仮焼粉末、あるいは、熱処理により超電導体とした酸化物粉末の少なくとも1つを金属管に充填し、圧延加工、スウェーjing加工、押出加工、線引き加工等の加工を経て所望の断面形状にした後に、コイリング工程を経てマグネット形状とし、この後に熱処理を行って金属管内部に超電導物質を生成させて超電導体を製造し、超電導マグネットとする方法が一

般的とされている。

「発明が解決しようとする問題点」

ところで、前記従来の製造方法にあつては、最終熱処理時に金属管内部の粉末を焼結し、金属管の全長にわたって連続した超電導体を生成させるのであるが、熱処理前の粉末の充填密度は理論的な密度より低いために、この粉末を熱処理により焼結した場合、焼結によって粉末密度が向上すると同時に粉末部の体積が減少する、いわゆる、焼き縮み現象を生じるが、この際、粉末周囲の金属管は収縮しないために酸化物超電導体と金属管の界面に部分的に剥離を生じる問題がある。

このように酸化物超電導体と金属管の間に剥離部分を生じると、剥離部分において金属管と酸化物超電導体の間の電気の流れが妨げられ十分な超電導特性が得られない場合がある。更に、剥離部分においては金属と超電導体の間の熱伝達が妨げられるので、超電導線を低温に冷却して使用する場合、剥離部分で冷却不足の部分を生じるおそれがある関係から、超電導体が常電導状態に移るクエンチ現象を部分的に生じた場合に、このクエンチ現象によって発生した熱を速やかに取り去ることができない不都合を生じる問題がある。また、これらの剥離部分に生じる空隙は、超電導体に歪が加わった場合の応力集中部となるために、超電導体の歪特性の劣化や超電導体の破損の原因となり得る問題がある。

本発明は、前記問題に鑑みてなされたもので、酸化物超電導体と金属管との界面における部分的剥離を無くして冷却が速やかになされるように冷却時の熱安定性を高めた酸化物超電導線を製造できる方法を提供することを目的とする。

「問題点を解決するための手段」

本発明は、前記問題点を解決するために、金属管の内部に、酸化物超電導粉末と酸化物超電導原料粉末の少なくとも一方を充填して充填管を作成した後に縮径加工を施し、更に熱処理を施す方法であつて、前記熱処理中と熱処理後の少なくとも一方において、充填管を500～2000kg/cm²の高圧状態に保持するものである。

「作用」

焼結時に粉末の体積が減少して焼き縮みを生じた場合、高圧により金属管を焼結体側に押圧し、金属管を収縮後の焼結体に密着させて間隙を生じないようにすることができる。

以下に超電導体を製造する場合を例にとつて本発明方法を更に詳細に説明する。

超電導体を製造するには、まず、原料粉末を調整する。この原料粉末としては、酸化物超電導体を構成する元素を含むものなどが用いられ、具体的には周期律表II A族元素粉末と周期律表II A族元素粉末と酸化銅粉末等からなる混合粉末、あるいは、この混合粉末を仮焼した粉末などが用いられる。

ここで用いる周期律表II A族元素粉末としては、Be, S

r, Mg, Ba, Raの各元素の炭酸塩粉末、酸化物粉末、塩化物粉末、硫化物粉末、フッ化物粉末などの化合物粉末あるいは合金粉末などが用いられる。また、周期律表III A族元素粉末としては、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの各元素の炭酸塩粉末、酸化物粉末、塩化物粉末、硫化物粉末、フッ化物粉末などの化合物粉末あるいは合金粉末などが用いられる。更に、前記酸化物粉末としては、CuO, Cu₂O, Cu₂O₃, Cu₄O₃などの酸化銅の粉末が用いられる。

そしてこれらの粉末を用いて原料粉末を調製するが、この原料粉末を調製するにあたっては、周期律表II A族元素粉末と周期律表III A族元素粉末からそれぞれ1種類選択して混合しても良いし、2種類以上選択して混合しても差し支えない。また、このような原料粉末は、共沈法、ゾルゲル法などの方法により精製され、その純度が高められる。

そして、このような原料粉末中に炭酸塩もしくは炭素分が含有されている場合には、この原料粉末に仮焼処理を施す。この仮焼処理は、前記粉末中の炭酸塩もしくは炭素分を熱分解して酸化物とするために行なわれ、通常500～950℃の温度で1～100時間程度必要回数行うことが好ましい。

次にこのようにして得られた原料粉末を十分に粉砕して粒径を揃えた後に、銀や銀合金等の貴金属からなる金属パイプに充填して充填管を作成し、この充填管に縮径加工を施して所望の直径の長尺の線材を得る。なお、ここで用いる金属パイプは銅からなる金属パイプでも差し支えないが、金属パイプが熱処理などによる加熱によって酸化し、原料粉末の酸素を吸収するおそれがある場合は、金属パイプの内周面に貴金属からなる非酸化層を形成することが好ましい。

次いで前記線材を数千kg/cm²の圧力（好ましくは、500～2000kg/cm²の範囲）下において850～1300℃に1～100時間程度加熱して焼結するとともに、加熱後に徐冷する熱処理を施して金属パイプの内部に超電導物質を連続生成させて超電導体を得る。ここで言う高圧処理は、高圧ガスを用いる方法と、高圧液体を用いる方法のいずれでも良い。

なお、前記原料粉末が焼結する際に緻密度が向上して原料粉末の体積が収縮する焼き縮み減少を起こすが、熱処理を高圧下で行っているために焼き縮みが生じても高い圧力によって金属パイプが焼結体側に圧着されるために金属パイプと成形体との間に隙間が生じることはなくなる。なお、前記焼結体の結晶構造は高温においては正方晶であるが、この結晶が冷却に伴って斜方晶に変態して高特性の超電導物質となる。従つて、冷却時に、線材を400～500℃の温度範囲に数時間保持する処理を施して正方晶から斜方晶への結晶変態を促進するようにすることが好ましい。

前記のように加圧状態で熱処理すると金属パイプが焼

結体に密着するために剥離部分を生じていない超電導線を得ることができる。従って前記超電導線を冷媒で臨界温度以下に冷却して使用した場合、超電導線の内部の超電導体が部分的に常電導状態にクエンチした場合でも冷媒により確実に超電導体を冷却することができ、クエンチ現象を速やかに解消することができる。また、剥離部分を無くすると応力集中部になりうる間隙を無くすることができるので外力により超電導体に歪を生じた場合には、歪による特性劣化の少ない超電導体を得ることができる効果がある。

なお、高圧状態に保持するのは熱処理中、または、熱処理後でも良いし、両方において行っても良い。ここで熱処理後に高圧にする場合には、熱処理時に剥離が生じていても高圧で金属パイプを焼結体に押し付けることによりこの剥離部分を閉塞することができる。

また、前記実施例においては金属管に充填する粉末に仮焼粉末を用いたが、金属管に充填する粉末は、原料粉末を焼結して得た超電導体を更に粉碎して得た超電導粉末でも良い。

「実施例」

Y_2O_3 粉末と $BaCO_3$ 粉末と CuO 粉末を混合し、大気中において 900°C で 24 時間加熱して粉末の一部に $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-y}$ の組成の超電導物質を生成させた。この粉末をボールミルによって粉碎して粉末を得た。

前記粉碎後の粉末を外径 30mm、内径 15mm、長さ 500mm の銀製チューブに充填した後に線引き加工を行って外径

2mm の断面円形の線材を得た。この線材を $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力の大気中において 900°C で 5 時間加熱し、加熱後に徐冷して超電導線を得た。

得られた超電導線においては酸化物超電導体と銀の界面部分の密着性は良好であって界面部分に剥離などは見られなかった。また、この超電導線は液体窒素中における臨界電流密度として $560\text{A}/\text{cm}^2$ の良好な値を示した。

「発明の効果」

以上説明したように本発明は、金属管に超電導粉末または原料粉末を充填した後に施す熱処理中と熱処理後の少なくとも一方において $500\sim 2000\text{kg}/\text{cm}^2$ の高圧状態に保持する方法であり、粉末の焼結により粉末の体積が減少して焼き縮みを生じた場合であっても高圧付加により金属パイプを焼結体に密着できるために、焼結体と金属パイプとの間に間隙部分のない超電導体を製造できる効果がある。従って前記超電導体を冷媒で臨界温度以下に冷却して使用した場合であって、内部の超電導体が部分的に常電導状態にクエンチした場合であっても冷媒により確実に超電導体を冷却することができ、クエンチ現象を速やかに解消することができる熱安定性の高い超電導体を得ることができる効果がある。また、剥離部分を無くすると応力集中部になりうる間隙を無くすることができるので外力により超電導体に歪を生じた場合には、歪による特性劣化の少ない超電導体を得ることができる効果がある。

フロントページの続き

(72)発明者 杉本 優
東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 藤倉
電線株式会社内

(72)発明者 中川 三紀夫
東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 藤倉
電線株式会社内

(72)発明者 青木 伸哉
東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 藤倉
電線株式会社内

(56)参考文献 特開 昭63-279523 (J P, A)
特開 昭64-7417 (J P, A)